

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 197 45 292 A 1**

21 Aktenzeichen: 197 45 292.2
22 Anmeldetag: 14. 10. 97
43 Offenlegungstag: 15. 4. 99

51 Int. Cl.⁶:
A 61 K 7/13
C 07 C 43/303
D 06 P 3/04
C 07 D 321/00
// C07C 211/00,
215/00, D06P 3/14,
3/30

DE 197 45 292 A 1

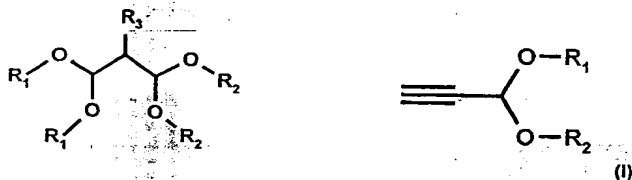
71 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Möller, Hinrich, Dr., 40789 Monheim, DE; Höffkes,
Horst, Dr., 40595 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verwendung von Malonaldehydderivaten zum Färben von keratinhaltigen Fasern

57 Es wird die Verwendung von Malonaldehydderivaten der folgenden Formel I zum Färben von keratinhaltigen Fasern beansprucht,



worin R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe, R³ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe, (C₁-C₄)-Alkoxygruppe, Hydroxy-(C₁-C₄)-alkoxygruppe, oder eine gegebenenfalls substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeuten, wobei auch jeweils zwei Reste gemeinsam einen 5-, 6- oder 7-Ring bilden können, in Gegenwart mindestens einer Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, α- bis ω-Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens einer CH-aktiven Verbindung.

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Malonaldehydderivaten zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, das Malonaldehydderivate enthält, sowie ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Kuppler- und Entwicklerkomponenten werden auch als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bezeichnet.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrrolzolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenyldiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyanido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere α -Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin und 5-Methylresorcin.

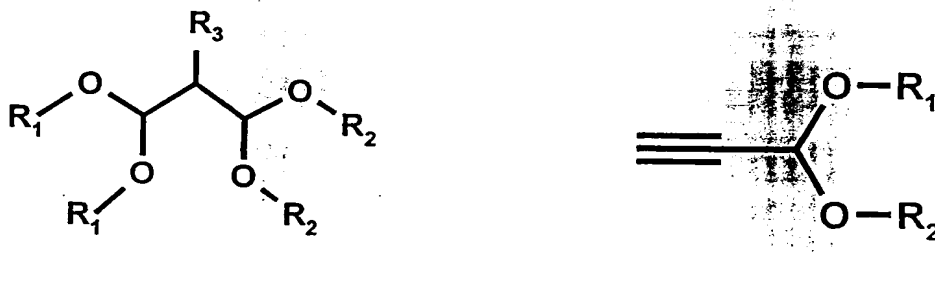
Bezüglich weiterer üblicher Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Reihe "Dermatology", herausgegeben von Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, Bd. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kap. 7, Seiten 248 250 (Direktziehende Farbstoffe), und Kap. 8, Seiten 264 267 (Oxidationsfarbstoffe), sowie das "Europäische Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, herausgegeben von der Europäischen Kommission, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Lichttheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch i.a. unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln wie z. B. H_2O_2 , was in einigen Fällen Schädigungen der Faser zur Folge haben kann. Desweiteren können einige Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. bestimmte Mischungen von Oxidationsfarbstoffvorprodukten bisweilen bei Personen mit empfindlicher Haut sensibilisierend wirken. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert, ihr Nachteil liegt jedoch darin, daß die Färbungen häufig nur über unzureichende Lichttheitseigenschaften verfügen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Färbemittel für Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare, bereitzustellen, die hinsichtlich der Farbtiefe, der Graubabdeckung und den Lichttheitseigenschaften qualitativ mit üblichen Oxidationshaarfärbemitteln mindestens gleichwertig sind, ohne jedoch unbedingt auf Oxidationsmittel wie z. B. H_2O_2 angewiesen zu sein. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Färbemittel bereitzustellen, mit denen eine große Vielfalt in den Farbnuancen erhalten werden kann. Eine Anfärbung der Hautpartien sollte möglichst vermieden werden. Darüber hinaus dürfen die Färbemittel kein oder lediglich ein sehr geringes Sensibilisierungspotential aufweisen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich eine Kombination aus Malonaldehydderivaten, wie sie voranstehend definiert werden, und Aminen, Hydroxyverbindungen bzw. CII-aktiven Verbindungen hervorragend zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignet. Es werden Ausfärbungen mit hervorragender Brillanz und Farbtiefe in einer Vielzahl von Farbnuancen erhalten. Der Einsatz von oxidierenden Agentien ist nicht erforderlich, er soll jedoch nicht prinzipiell ausgeschlossen werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß die Verwendung von Malonaldehydderivaten der folgenden Formeln I



worin R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine (C_1-C_6) -Alkylgruppe, R^3 ein Wasserstoffatom, eine (C_1-C_4) -Alkylgruppe, (C_1-C_4) -Alkoxygruppe, Hydroxy- (C_1-C_4) -alkoxygruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeuten, wobei auch jeweils zwei Reste gemeinsam einen 5-, 6- oder 7-Ring bilden können,

in Gegenwart mindestens einer Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, α - bis ω -Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens einer CII-aktiven Verbindung zum Färben von keratinhaltigen Fasern.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das enthält

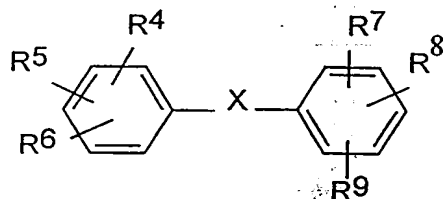
- (A) ein oder mehrere Malonaldehydderivate mit der voranstehend dargestellten Formel I und
 (B) mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, α - bis ω -Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens eine CII-aktive Verbindung.

Unter keratinhaltigen Fasern sind Wolle, Pelze, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z. B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie z. B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern, wie z. B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Unter die vorliegende Erfindung fällt auch die Verwendung solcher Substanzen, die Reaktionsprodukte der einzelnen Komponenten untereinander darstellen.

Geeignete Verbindungen mit der Formel I, die als Komponente A eingesetzt werden können, sind Malonaldehyd-bis-dimethylacetal, Malonaldehyd-bis-diethylacetal, Malonaldehyd-bisdipropylacetal, Malonaldehyd-bis-dibutylacetal, 2-Methylmalonaldehyd-bis-dimethylacetal, 2-Phenylmalonaldehyd-bis-dimethylacetal, 2-(2-Pyridyl)-malonaldehyd-bis-dimethylacetal, 2-(3-Pyridyl)-malonaldehyd-bis-dimethylacetal, 2-(4-Pyridyl)-malonaldehyd-bis-dimethylacetal, 3,3-Diethoxy-1-propin, 3,3-Dimethoxy-1-propin, 3-Diethoxymethyl-2-ethoxy-tetrahydropyran.

Geeignete Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe als Komponente B sind z. B. primäre aromatische Amine wie N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-, N-(2-Methoxyethyl)-, 2,3-, 2,4-, 2,5-Dichlor-p-phenyldiamin, 2-Chlor-p-phenyldiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilindihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, o-, p-Phenyldiamin, o-Toluyldiamin, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -phenethol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Methylamino-, 3-Amino-4-(2'-hydroxyethoxy)-, 3,4-Methyldiamino-, 3,4-Methyldioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 3,4-Methyldioxy-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoessäure, -phenyllessigsäure 2,3- 2,4- 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoessäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoesäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 2,4,5-Triaminophenol, Pentaaminobenzol, Hexaaminobenzol, 2,4,6-Triaminoresorcin, 4,5-Diaminobrenzcatechin, 4,6-Diaminopyrogallol, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest, wie sie in der Formel II dargestellt sind



(II)

in der R^4 für eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C_{1-4} -Alkyl-, C_{1-4} -Hydroxyalkyl- oder C_{1-4} -Alkoxy- C_{1-4} -alkyl substituiert sein kann, steht.

R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 für Wasserstoff, eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch eine C_{1-4} -Alkyl-, C_{1-4} -Hydroxyalkyl-, C_{1-4} -Aminoalkyl- oder C_{1-4} -Alkoxy- C_{1-4} -alkylgruppe substituiert sein kann, für eine Carbon- oder Sulfonsäuregruppe stehen, und

Z für eine direkte Bindung, eine gesättigte oder ungesättigte, ggf. durch Hydroxygruppen substituierte Kohlenstoffkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Carbonyl-, Sulfonyl- oder Iminogruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, oder eine Gruppe mit der Formel III



in der Y eine direkte Bindung, eine CH_2 - oder $CIOH$ -Gruppe bedeutet,

Z und Z' unabhängig voneinander für ein Sauerstoffatom, eine NR^{10} -Gruppe, worin R^{10} Wasserstoff, eine C_{1-4} -Alkyl-, oder Hydroxy- C_{1-4} -alkylgruppe bedeutet, die Gruppe $O-(CH_2)_p-NH$ oder $NH-(CH_2)_p-O$, worin p und p' 2 oder 3 sind, stehen und

o eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

wie beispielsweise 4,4'-Diaminostilben, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure-mono- oder -di-Na-Salz, 4-Amino-4'-dimethylaminostilben, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure,

4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3', 4,4'-Tetraaminodiphenyl, 3,3',4,4'-Tetraamino-benzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1,8-Bis-(2, 5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)-propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]-methylamin, N-Phenyl-1,4-phenyldiamin.

Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, insbesondere als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Geeignete stickstoffhaltige heterocyclische Verbindungen sind z. B. 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 2-Methylamino-3-amino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 2,6-Dimethoxy-3, 5-diamino-2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diamino-, 4,5,6-Triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 2-, 3-, 8-Aminochinolin, 4-Amino-chinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-, 6-Aminoindazol, 5-, 7-Amino-benzimidazol, -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivate, wie 4-, 5-, 6-, 7-Aminoindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin. Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, z. B. als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Als Aminosäuren kommen bevorzugt alle natürlich vorkommenden und synthetischen α -Aminosäuren in Frage, z. B. die durch Hydrolyse aus pflanzlichen oder tierischen Proteinen, z. B. Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein, zugänglichen Aminosäuren. Dabei können sowohl sauer als auch alkalisch reagierende Aminosäuren eingesetzt werden. Bevorzugte Aminosäuren sind Arginin, Histidin, Tyrosin, Phenylalanin, DOPA (Dihydroxyphenylalanin), Ornithin, Lysin und Tryptophan. Aber auch andere Aminosäuren, wie z. B. 6-Capronsäure, können eingesetzt werden.

Die Oligopeptide können dabei natürlich vorkommende oder synthetische Oligopeptide, aber auch die in Polypeptid- oder Proteinhydrolysaten enthaltenen Oligopeptide sein, sofern sie über eine für die Anwendung in den erfindungsgemäßen Farbmitteln ausreichende Wasserlöslichkeit verfügen. Als Beispiele sind z. B. Glutathion oder die in den Hydrolysaten von Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein enthaltenen Oligopeptide zu nennen. Bevorzugt ist dabei die Verwendung gemeinsam mit Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder mit aromatischen Hydroxyverbindungen.

Geeignete aromatische Hydroxyverbindungen sind z. B. 2-, 4-, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylenedioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, -phenyllessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure, -acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure.

Als CII-aktive Verbindungen können beispielhaft genannt werden 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliumiodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-methansulfonat, Fischersche Base (1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin), 2,3-Dimethylbenzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1-Ethyl-2-chinaldiniumiodid, 1-Methyl-2-chinaldiniumiodid, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethylthiobarbitursäure, Diethylthiobarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, Cumaranon und 1-Methyl-3-phenyl-2-pyrazolinon.

Die Verbindungen der Komponenten A und B können in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Farbmittels, enthalten sein.

In allen Farbmitteln können auch mehrere verschiedene färbende Substanzen gemeinsam zum Einsatz kommen; ebenso können auch mehrere verschiedene Komponenten aus den Gruppen von Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe, von stickstoffhaltigen Heterocyclen, aromatischen Hydroxyverbindungen oder Aminosäuren gemeinsam verwendet werden.

Auf die Anwesenheit von Oxidationsmitteln, z. B. H_2O_2 , kann bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Malonaldehydderivate der Formel I verzichtet werden. Es kann jedoch u. U. wünschenswert sein, den erfindungsgemäßen Mitteln zur Erzielung von Nuancen, die heller als die zu färbende keratinhaltige Faser sind, Wasserstoffperoxid oder andere Oxidationsmittel zuzusetzen. Oxidationsmittel werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt. Ein für menschliches Haar bevorzugtes Oxidationsmittel ist H_2O_2 .

Die erfindungsgemäßen Farbmittel ergeben eine breite Palette von Farbnuancen im Bereich von gelb über gelbbraun, orange, braunorange, mittelbraun, dunkelbraun, violett, dunkelviolet bis zu blauschwarz und schwarz; die Lichttheitseigenschaften sind hervorragend, die Sensibilisierungspotentiale sehr gering.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Farbmittel auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Farbmittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den erfindungsgemäß enthaltenen Verbindungen zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z. B. aus der Gruppe der Nitrophenyldiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole, wie z. B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen IIC Yellow 2, IIC Yellow 4, IIC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, IIC Red 3, IIC Red BN, Basic Red 76, IIC Blue 2, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, IIC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 4-N-Ethyl-1,4-bis(2'-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzylhydrochlorid und 1-Methyl-3-nitro-4-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.%, bezogen auf das gesamte Farbmittel.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Farbmitteln, bedingt

durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färberegebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45°C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar können die Färbemittel üblicherweise in einen wasserhaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z. B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf den keratinhaltigen Fasern geeignet sind. Falls erforderlich ist es auch möglich, die Färbemittel in wasserfreie Träger einzuarbeiten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobornsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobornsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfobornsteinsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C_8-C_{22} Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-COO^-$ oder $-SO_3^-$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylanmonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylanmoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylanmoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaninopropyl-dimethylanmoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaninoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der C.I.A.-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_8-C_{18} Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-COOH$ - oder $-SO_3H$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylaminodipropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaninoethylaminopropionat und das C_{12-18} -Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C_{12-22} -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C_8-C_{22} -Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxilierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl.

- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind: Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchlorid, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SIM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid® S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepanex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat® 100 dar, gemäß CITA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingegengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingegengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingegengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,

kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternisierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliniummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,

zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,

anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Äthylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymer.

Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Töne wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,

Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,

haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Li-Lecitin und Cephaline, sowie Silikonöle,

Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,

Parfümöle, Dimethylisoxorbid und Cyclodextrine,

Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,

Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,

weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,

Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenäure, Allantoin, Pyrrolidincarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,

Cholesterin,

Lichtschutzmittel,

Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyalkylether,

Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,

Fettsäurealkanolamide.

- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -dicarolat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N_2O , Dimethylether, CO_2 und Luft sowie
- Antioxidantien.

5

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Farbmittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Farbmittels eingesetzt.

10

Für das Färbergebnis kann es vorteilhaft sein, den Farbmitteln Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z. B. Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, wobei Natriumacetat, Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat bevorzugt sind. Diese Salze sind vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 65, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Farbmittels, enthalten.

15

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Farzubereitungen liegt üblicherweise zwischen 2 und 11, vorzugsweise zwischen 5 und 9.

20

Zum Färben der keratinhaltigen Fasern, insbesondere zum Färben von menschlichen Haaren, werden die Farbmittel in der Regel in Form des wasserhaltigen, kosmetischen Trägers in einer Menge von 100 g auf das Haar aufgebracht, ca. 30 Minuten dort belassen und anschließend ausgespült oder mit einem handelsüblichen Haarshampoo ausgewaschen.

Die Verbindungen der Komponenten A und B können entweder gleichzeitig auf das Haar aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, wobei es unerheblich ist, welche der Komponenten zuerst aufgetragen wird. Die fakultativ enthaltenen Ammonium- oder Metallsalze können dabei der ersten oder der zweiten Komponente zugesetzt werden. Zwischen dem Auftragen der ersten und der zweiten Komponente können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen. Auch eine Vorbehandlung der Fasern mit der Salzlösung ist möglich.

25

Die Komponenten A und B der erfindungsgemäßen Mittel können entweder getrennt oder zusammen gelagert werden, entweder in einer flüssigen bis pastösen Zubereitung (wässrig oder wasserfrei) oder als trockenes Pulver. Werden die Komponenten in einer flüssigen Zubereitung zusammen gelagert, so sollte diese zur Verminderung einer Reaktion der Komponenten weitgehend wasserfrei sein. Bei der getrennten Lagerung werden die reaktiven Komponenten erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander innig vermischt. Bei der trockenen Lagerung wird vor der Anwendung üblicherweise eine definierte Menge warmen (50 bis 80°C) Wassers hinzugefügt und eine homogene Mischung hergestellt.

35

Beispiele

Herstellung einer Färbelösung

40

Es wurde eine Aufschlammung von 10 mMol eines Malonaldehydderivats, 10 mMol eines Amins, 10 mMol Natriumacetat und einem Tropfen einer 20%igen Fettalkylethersulfat-Lösung in 100 ml Wasser bereitet. Die Aufschlammung wurde kurz auf ca. 80°C erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert, der pH-Wert wurde anschließend auf 6 eingestellt.

In diese Färbelösung wurde bei 30°C 30 Minuten lang eine Strähne zu 90% ergrauten, nicht vorbehandelten Menschenhaares eingebracht. Die gefärbte Strähne wurde anschließend 30 Sek. mit lauwarmem Wasser gespült, im warmen (30-40°C) Luftstrom getrocknet und anschließend ausgekämmt. Danach wurden die Ausfärbungen visuell bei Tageslicht beurteilt.

45

Die jeweiligen Farbnuancen und Farbtiefen sind in den nachfolgenden Tabellen wiedergegeben.

Die Farbtiefe wurde dabei nach folgender Skala bewertet:

50

- : keine oder eine sehr blasse Ausfärbung
- (+): schwache Intensität
- + : mittlere Intensität
- ++ : mittlere bis starke Intensität
- +++ : starke Intensität
- ++++ : starke bis sehr starke Intensität
- +++++ : sehr starke Intensität

55

60

65

Tabelle 1

Ausfärbungen mit Malonaldehyd-bis-diethylacetal

Komponente B	Färbenuance	Farbtiefe
-	-	-
2,5-Diaminotoluol x H ₂ SO ₄	braunorange	++
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4 HCl	gelbbraun	++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	dunkelbraun	++(+)
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H ₂ SO ₄	braunorange	++
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2 HCl	dunkelgelb	++
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin x HCl	orangerot	++
4,4'-Diaminodiphenylamin x H ₂ SO ₄	dunkelbraun	++(+)
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2HCl	mittelbraun	+++
Fischersche Base (Molverhältnis von Acetal zu		
Fischersche Base = 1 : 2)	violettrot	++(+)

Tabelle 2

Ausfärbungen mit Diethoxypropin

Komponente B	Färbenuance	Farbtiefe
-	-	-
2,5-Diaminotoluol x H ₂ SO ₄	dunkelbraun	++(+)
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H ₂ SO ₄	orange gelb	++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H ₂ SO ₄	orangebraun	+(+)
1,3 Diethylthiobarbitursäure	pinkrosa	+(+)

Tabelle 3

Ausfärbungen mit 3-Diethoxymethyl-2-ethoxy-tetrahydropyran

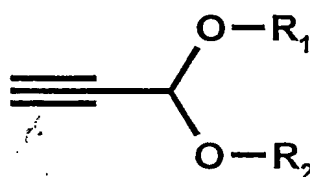
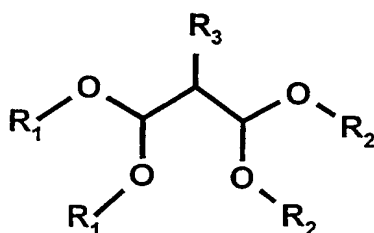
Komponente B	Färbenuance	Farbtiefe
-	-	-
2,5-Diaminotoluol x H ₂ SO ₄	orangebraun	++
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H ₂ SO ₄	gelb	++
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4 HCl	mittelbraun	++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	gelbbraun	++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H ₂ SO ₄	orange	++(+)
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2 HCl	dunkelgelb	+(+)
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin x HCl	rotorange	+++
4,4'-Diaminodiphenylamin x H ₂ SO ₄	schwarz	+++
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2HCl	dunkelbraun	+++

Ausfärbungen mit Malonaldehyd-bis-dimethylacetal

Komponente B	Färbenuance	Farbtiefe	
-	-	-	5
Thiobarbitursäure	orangerosa	+(+)	
1,3 Diethylthiobarbitursäure	pinkrosa	++	10
Fischersche Base (1:2)	violett rot	+++	

Patentansprüche

1. Verwendung von Malonaldehydderivaten der folgenden Formel



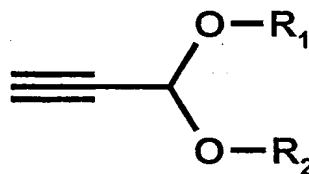
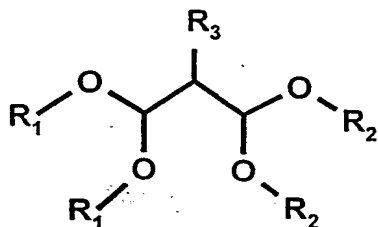
(I)

worin R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine (C_1-C_4) -Alkylgruppe, R^3 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine (C_1-C_4) -Alkylgruppe, (C_1-C_4) -Alkoxygruppe, Hydroxy- (C_1-C_4) -alkoxygruppe, oder eine gegebenenfalls substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeuten, wobei auch jeweils zwei Reste gemeinsam einen 5-, 6- oder 7-Ring bilden können,

in Gegenwart mindestens einer Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, α - bis ω -Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens einer CII-aktiven Verbindung,

2. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das enthält

(A) ein oder mehrere Malonaldehydderivate mit der folgenden Formel



(I)

worin R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine (C_1-C_4) -Alkylgruppe, R^3 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine (C_1-C_4) -Alkylgruppe, (C_1-C_4) -Alkoxygruppe, Hydroxy- (C_1-C_4) -alkoxygruppe, oder eine gegebenenfalls substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeuten, wobei auch jeweils zwei Reste gemeinsam einen 5-, 6- oder 7-Ring bilden können,

(B) mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, α - bis ω -Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens eine CII-aktive Verbindung,

3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A ausgewählt ist der Gruppe bestehend aus Malonaldehyd-bis-dimethylacetal, Malonaldehyd-bis-diethylacetal, Malonaldehyd-bis-dipropylacetal, Malonaldehyd-bis-dibutylacetal, 2-Methylmalonaldehyd-bis-dimethylacetal, 2-Phenylmalonaldehyd-bis-dimethylacetal, 2-(2-Pyridyl)-malonaldehyd-bis-dimethylacetal, 2-(3-Pyridyl)-malonaldehyd-bis-dimethylacetal, 2-(4-Pyridyl)-malonaldehyd-bis-dimethylacetal, 3,3-Diethoxy-1-propin, 3,3-Dimethoxy-1-propin, 3-Diethoxymethyl-2-ethoxy-tetrahydropyran,

4. Mittel nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Komponente B ausgewählt

sind aus

primären oder sekundären Aminen aus der Gruppe, bestehend aus N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N-(2-Methoxyethyl)-, 2,3-, 2,4-, 2,5-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2, 5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin-dihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, o-, p-Phenylendiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2, 5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -phenethol, 4-Methylamino-, 3-Amino-4-(2'-hydroxyethoxy)-, 3,4-Methylendiamino-, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 3,4-Methylendioxy-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-, 4-Amino-2-aminomethyl-phenol, 4-Amino-2-hydroxymethyl-phenol, 3,4-Methylendioxyphenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoesäure, phenyllessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoesäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoesäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2, 7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol-tetrahydrochlorid, 2,4,5-Triaminophenol-trihydrochlorid, Pentaaminobenzolpentahydrochlorid, Hexaaminobenzol-hexahydrochlorid, 2,4,6-Triaminoresorcin-trihydrochlorid, 4,5-Diaminobrenzcatechinsulfat, 4,6-Diaminopyrogallol-dihydrochlorid, 3, 5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin-sulfat, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest wie 4,4'-Diaminostilben-dihydrochlorid, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure, Na-Salz, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl-tetrahydrochlorid, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan-tetrahydrochlorid, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan-tetrahydrochlorid, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)-propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylaminol]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]-methylamin-trihydrochlorid, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2, 3-Diamino-6-methoxy-3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 4,5,6-Triamino-, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 2,3,4-Trimethylpyrrol, 2,4-Dimethyl-3-ethyl-pyrrol, 3,5-Diaminopyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 2-, 3-, 8-Aminochinolin, 4-Amino-chinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-, 6-Aminoindazol, 5-, 7-Aminobenzimidazol, benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol und Indolinderivaten, wie 4-, 5-, 6-, 7-Aminoindol, 4-, 5-, 6-, 7-Hydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin, sowie jeweils aus den mit vorzugsweise anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen,

aromatischen Hydroxyverbindungen aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 4-, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylendioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, -phenyllessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure, -acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure, und CII-aktiven Verbindungen aus der Gruppe, bestehend aus 1,2,3,3-Tetramethyl-3II-indoliumiodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3-indolium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3-indolium-methansulfonat, 2,3-Dimethyl-benzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1-Ethyl(Methyl)-2-chinaldiniumiodid, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethyl(ethyl)thiobarbitursäure, Oxindol, Cumaranon und 1-Methyl-3-phenyl-2-pyrazolinon.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Komponenten A und B in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Farbmittels, enthalten sind.

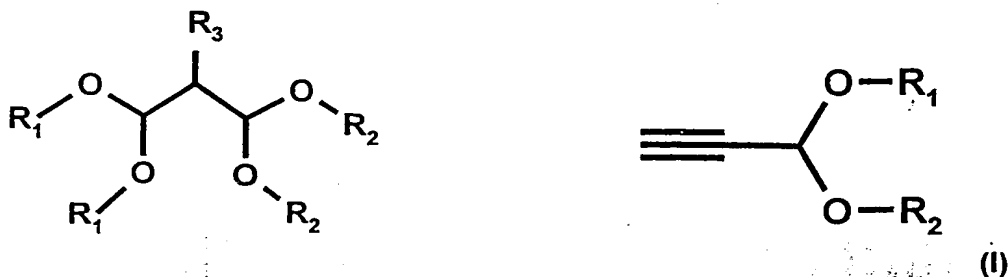
6. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Oxidationsmittel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt werden.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel H_2O_2 eingesetzt wird.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß anionische, zwitterionische und/oder nichtionische Tenside eingesetzt werden.

9. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, worin ein Farbmittel, enthaltend

(A) ein oder mehrere Malonaldehydderivate mit der folgenden Formel I



worin R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine (C_1-C_4) -Alkylgruppe, R^3 ein Wasserstoffatom, ein Ha-

logenatom, eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe, (C₁-C₄)-Alkoxygruppe, Hydroxy-(C₁-C₄)-alkoxygruppe, oder eine gegebenenfalls substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeuten, wobei auch jeweils zwei Reste gemeinsam einen 5-, 6- oder 7-Ring bilden können,

(B) mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, α - bis ω -Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens eine CH-aktive Verbindung.

sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.